

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07041535 A**

(43) Date of publication of application: **10.02.95**

(51) Int. Cl

C08G 8/38

(21) Application number: **05188199**

(22) Date of filing: **29.07.93**

(71) Applicant: **NIPPON OIL CO LTD**

(72) Inventor: **OSHIMI FUMIAKI
YUASA HITOSHI
ENOMOTO MASAMI
OTSUKI YUTAKA**

(54) PHENOL RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a phenol resin compsn. excellent in moisture resistance, heat resistance, etc., by reacting a butadiene polymer with a phenol compd. in the presence of an acid catalyst and compounding the resulting high-mol.-wt. polymer with a specified amt. of a curative.

CONSTITUTION: A phenol-modified butadiene polymer with a number average mol.wt. of 500-5,000 is produced by reacting a butadiene polymer (e.g. a butadiene homopolymer or a butadiene-isoprene block copolymer) with a phenol (e.g. phenol or m-cresol) in the presence of an acid catalyst (e.g. sulfuric acid). A phenol resin compsn. is prepnd. by compounding 100 pts.wt. the

modified butadiene polymer with 5-20 pts.wt. curative (e.g. hexamethylenetetramine or paraformaldehyde). Thus obtd. compsn., giving a cured article excellent in resistance to thermal shock, is useful for various molding materials, electric parts, etc.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-41535

(43)公開日 平成7年(1995)2月10日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 G 8/38

識別記号

序内整理番号
NBY

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-188199

(22)出願日 平成5年(1993)7月29日

(71)出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72)発明者 押見 文明

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 湯浅 仁士

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 楢本 正美

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(74)代理人 弁理士 酒井 一 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フェノール樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 酸触媒の存在下、ブタジエン重合体とフェノール化合物とを反応させて得られる数平均分子量500～5000のフェノール化ブタジエン重合体100重量部及び硬化剤5～20重量部を必須成分として含むフェノール樹脂組成物。

【効果】 本発明のフェノール樹脂組成物は、硬化後に優れた耐湿性、耐熱性及び耐熱衝撃性等を有するので、各種成形材料、電気部品、積層材料、塗料、接着剤、摩擦材等の広範囲にわたり有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸触媒の存在下、ブタジエン重合体とフェノール化合物とを反応させて得られる数平均分子量500～5000のフェノール化ブタジエン重合体100重量部及び(B) 硬化剤5～20重量部を必須成分として含むフェノール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐湿性、耐熱性等に優れ、成形材料、積層材料、塗料、接着剤、摩擦材等に有用なフェノール系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 フェノール樹脂は安価な上、成形性、機械的特性、耐熱性、電気絶縁性等に優れているので、従来より各種成形材料、電気部品、積層材料、塗料、接着剤、摩擦材等に用いられている。前記フェノール樹脂として一般にフェノールノボラック樹脂が使用されているが、該フェノールノボラック樹脂を使用した場合、吸湿性が高いため、長期間用いると絶縁性が低下するという問題があり、電気部品等の用途としては適していない。また耐熱性、耐湿性も不十分なため、250℃以上の温度で長期間保持すると機械的強度が急速に劣化するという問題がある。更に摩擦材、例えばブレーキ材として使用した場合において、ブレーキを過酷に使用したときの温度上昇により低分子量体成分が分解してガスを発生し、該ガスがブレーキ表面の摩擦係数を下げるため、ブレーキの効きが低下するという問題がある。

【0003】 前記フェノールノボラック樹脂の耐熱性、耐湿性等を改良する目的で、最近では構造の異なる種々の樹脂が提案されている。例えば特公昭47-15111号公報には、フェノール化合物とアラルキル化合物とを縮合反応させて得られる樹脂が提案されている。しかしながら、該樹脂は耐熱性が不十分で、200℃以上の高温における曲げ強度が低いため高温下で使用される成形材として用いるには問題がある。また特開平5-70668号公報には、ジシクロペンタジエンとフェノール性化合物とを反応させて得られるジシクロペンタジエンフェノール樹脂が提案されている。しかしながら、該ジシクロペンタジエンフェノール樹脂は、低分子量成分が*

* 多いため、機械的強度、耐熱性、耐湿性において不十分であるという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、前述の問題点を解決し、硬化後に優れた耐湿性、耐熱性及び耐熱衝撃性等を有するフェノール樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、(A)酸触媒の存在下、ブタジエン重合体とフェノール化合物とを反応させて得られる数平均分子量500～5000のフェノール化ブタジエン重合体100重量部及び(B)硬化剤5～20重量部を必須成分として含むフェノール樹脂組成物が提供される。

【0006】 以下本発明を更に詳細に説明する。

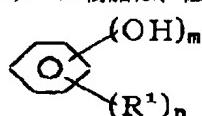
【0007】 本発明に用いるブタジエン重合体の数平均分子量は、300～4000が好ましく、特に500～3000であるのが望ましい。

【0008】 前記ブタジエン重合体としては、ブタジエンを単独重合させた重合体若しくは共重合可能な他のコモノマーと共に重合させた共重合体を挙げることができ、該共重合可能な他のコモノマーとしては、例えイソブレン、1,3-ペンタジエン等の共役ジオレフィン；ステレン、 α -メチルステレン、ビニルトルエン、ビニルベンゼン等の芳香族ビニルモノマー；等を好ましく挙げることができ、これらをブタジエンとブロック共重合若しくはランダム共重合させることにより前記ブタジエン共重合体を得ることができる。ブタジエンと共に重合可能な他のコモノマーとの配合割合としては、ブタジエン1モルに対して、共重合可能な他のコモノマーが0.05～0.8モルが好ましく、特に0.1～0.7モルが望ましい。

【0009】 本発明に用いるフェノール化合物としては、例え下記一般式化1で示されるフェノール類及び／又は下記一般式化2で示されるアルキルナフトール類が好ましく挙げられる。

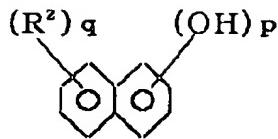
【0010】

【化1】



(式中R¹は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基若しくはアリール基を示す。
またm、nは1～3の整数を示す。)

【0011】



【化2】

(式中 R^2 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基若しくはアリール基を示す。
またq、pは1～3の整数を示す。)

【0012】式中m、n、p及びqが4以上の場合には製造が困難である。

【0013】前記フェノール化合物としては、前記具体的に例挙した R^1 及び R^2 を組合せた化合物を挙げることができ、例えばフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、m-プロピルフェノール、p-プロピルフェノール、p-s e c-ブチルフェノール、p-t e r t-ブチルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、p-クロロフェノール、o-プロモフェノール、m-プロモフェノール、p-ブロモフェノール等の一価フェノール；レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1'-ビス(ジヒドロキシフェニル)メタン、1, 1'-ビス(ジヒドロキシナフチル)メタン等のナフトールフェノール；テトラメチルビフェノール、ビフェノール等の二価フェノール；トリスヒドロキシフェニルメタン等のトリスフェノール類及びこれらの混合物等を好ましく挙げることができる。特にフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、及び2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン等は経済性及び製造の容易さの点から望ましい。

【0014】本発明に用いるフェノール化ブタジエン重合体を調製するには、酸触媒の存在下、前記ブタジエン重合体と前記フェノール化合物とを反応させる方法等により得ることができる。

【0015】前記ブタジエン重合体に対する前記フェノール化合物の配合割合は、重量比で1:1～10が好ましく、フェノール化合物の配合割合が前記範囲より少ないとゲル化が起こり、また前記範囲より多いと未反応のフェノールの回収に多大なエネルギーを要し経済的でないので好ましくない。

【0016】また前記酸触媒としては、アルキル化反応に使用されるフリーデルクラフルト触媒であれば特に限定されるものではないが、例えば三フッ化ホウ素、炭素数1～12のスルホン酸、硫酸、ヘテロポリ酸、活性白土、シリカアルミナ等を好ましく挙げることができ、目

*的に応じ適宜選択することができる。前記酸触媒の使用量は、使用する触媒の種類により異なるが、例えばブタジエン重合体に対して0.1～10重量%が好ましく、特に0.5～5重量%であるのが望ましい。

【0017】フェノール化ブタジエン重合体を調製するにあたり、反応を阻害しない限り溶剤を使用しても良いが、溶剤を使用する場合、該溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族系化合物を好ましく挙げることができる。また反応条件は目的に応じ適宜選択することができ、例えば反応温度は、30～150℃であるのが好ましく、特に50～120℃であるのが望ましい。反応時間は、0.5～5時間程度であるのが好ましく、系中の水分量は、30～100ppmであるのが好ましい。更に前記反応は発熱反応であるので、反応熱による温度の上昇を防ぐためには、前記触媒と前記フェノール化合物との溶液中に、前記ブタジエン重合体を逐次又は連続添加することが望ましい。

【0018】また目的とするフェノール化ブタジエン重合体の構造に応じて、触媒の種類、触媒量、系中の水分量、反応時間を適宜選択することが望ましい。例えばブタジエン重合体の二重結合部分にフェノール化合物のベンゼン環若しくは縮合環の炭素原子を付加させた炭素一炭素結合構造に、ブタジエン重合体の二重結合部分へフェノール化合物のフェノール性水酸基を付加させたエーテル結合の構造及びブタジエン重合体の二重結合を一部残存させた構造の樹脂を製造するという目的の場合には、酸強度の比較的低い触媒を使用する方法、触媒量を低減する方法、系中の水分量を150～300重量ppmと多くする方法若しくは反応時間を短くする方法等を用いるのが望ましい。また、例えばブタジエン重合体の二重結合が完全に消失するまで反応させ、フェノール化合物がエーテル付加した構造を全く有しない構造の樹脂を製造するには、系中の水分量を100重量ppm以下にして製造する方法が望ましい。

【0019】本発明に用いるフェノール化ブタジエン重合体のフェノール性水酸基当量は、160～600g/eqであるのが好ましく、特に220～400g/eq

であるのが望ましい。この際フェノール性水酸基当量が160g/eq未満の場合、耐湿性が不十分であり、またフェノール性水酸基当量が600g/eqを越えると架橋密度が低く、耐熱性が低下するために好ましくない。また数平均分子量は、500～5000であり、特に700～3500程度であるのが望ましい。この際数平均分子量が500未満の場合、硬化物の機械的強度及び耐熱性が不十分であり、数平均分子量が5000を越えると、樹脂の軟化点が高く、溶融する温度が高くなり成形性が劣るので好ましくない。更に軟化点は90～180℃であるのが好ましい。

【0020】本発明に用いるフェノール化ブタジエン重合体は、硬化速度が大きく且つ機械的、熱的安定性、耐湿性に優れ、しかもフェノールノボラック樹脂、アラルキルフェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂と比較して、フェニル基が同一炭素に結合しておらず、また、低分子量成分が非常に少ないため優れた耐熱性を有している。例えば、300℃以上でも安定に取り扱うことができるという特徴を有し、耐熱性に優れた硬化物を与えるので好ましい。

【0021】本発明に用いる硬化剤としては、特に限定されるものではないが、フェノール樹脂用に用いられる硬化剤であれば使用することができる。一般的には例えば、ヘキサメチレンテトラミン、ペラホルムアルデヒド、トリオキサン、1,3-ジオキサン、4-メチル-1,3-ジオキサン等を好ましく挙げることができる。

【0022】本発明のフェノール樹脂組成物を調製するには、例えば特定量のフェノール化ブタジエン重合体と、特定量の硬化剤とを混合する方法等により調製することができる。前述のフェノール化ブタジエン重合体と硬化剤とを混合する方法としては、一般的なフェノール樹脂と硬化剤とを混合する方法を用いることができ、例えばフェノール化ブタジエン重合体を調製した後、硬化剤を添加してハンマーミル等を用いて粉碎しながら混合する方法、フェノール化ブタジエン重合体をハンマーミル等を用いて粉碎した後、硬化剤を添加してリボンブレンダー等を用いて混合する方法、フェノール化ブタジエン重合体と硬化剤とをニーダー、ロール、ミキサー等を用いて90～180℃において加熱混合した後、粉碎する方法等を好ましく挙げができる。

【0023】本発明のフェノール樹脂組成物は、フェノール化ブタジエン重合体100重量部に対して硬化剤を5～20重量部、好ましくは8～17重量部含有する。この際前記硬化剤が5重量部未満では、硬化反応が十分進まないため機械的強度及び耐熱性が不十分であり、また20重量部を超えると、硬化する際にふくれを生じてしまうため使用できない。

【0024】また本発明のフェノール樹脂組成物は、前記フェノール化ブタジエン重合体、前記硬化剤に加え、更に他のフェノール樹脂を併用することもできる。前記

他のフェノール樹脂としては、例えばビスフェノールA型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、臭素化ノボラック型フェノール樹脂、ポリビニルフェノール、臭素化ポリビニルフェノール、テトラプロモビスフェノールA、リモネンフェノール樹脂、ペラキシレンフェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂等の多価フェノール化合物等を好ましく挙げることができ、これらのフェノール樹脂の配合割合は、フェノール化ブタジエン重合体100重量部に対して5～80重量部が好ましく、特に10～50重量部であるのが望ましい。

【0025】本発明のフェノール樹脂組成物は、該フェノール樹脂組成物の他に、例えば充填剤、顔料、離型剤、難燃剤等を添加し、90～180℃にて熱ロールで混練、成形粉とした後、140～250℃において圧縮成形、トランスファー成形、射出成形等の成形方法にて成形することにより電気部品、摩擦材等の耐熱性成形体として使用することができる。この際使用する充填剤としては、例えば木粉、ココナツシェル粉、ガラス繊維、マイカ、シリカ、金属粉、炭素繊維、クレー、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、黒鉛、カーボン粉末等を好ましく挙げができる。

【0026】また本発明のフェノール樹脂組成物は、溶剤に溶解してワニス状にし、種々の基材、例えばガラス布、ガラスマット、石綿紙、合成繊維マット、紙、綿紙等に含浸させた後、溶剤を除去することにより、積層材料用の乾式のプリプレグとして使用することができる。

【0027】更に本発明のフェノール樹脂組成物は、例えばエチルアルコール等のアルコール系溶剤；メチルエチルケトン等のケトン溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶剤；酢酸エチル等のエステル系溶剤；トルエン等の芳香族系溶剤；等の単独又はこれらの混合溶剤を添加してワニスを調製し、必要に応じて桐油、アマニ油、エポキシ樹脂、フラン樹脂、クマロン樹脂等により変性することにより、塗料用樹脂として使用することができる。

【0028】更にまた本発明のフェノール樹脂系組成物は、加温して軟化することにより、接着剤として使用することができ、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化促進剤を併用して加熱硬化型接着剤としても使用することができる。

【0029】一方本発明のフェノール樹脂組成物は、例えばエポキシ変性又はメラミン変性させたフェノール樹脂、アスベスト、金属繊維、セラミックファイバー、ガラス繊維、アラミドファイバー等の繊維質物質、カシューダスト、ゴム粉等の有機質物質；硫酸バリウム、酸化鉄、黒鉛等の無機粉末、銅粉、鉄粉等の金属粉等を添加してミキサー等で混合し、通常140～250℃において圧縮成形した後、200～300℃の温度で1～10時間加熱処理を行うことにより耐熱摩擦材として使用す

ることができる。

【0030】

【発明の効果】本発明のフェノール樹脂組成物は、硬化後に優れた耐湿性、耐熱性及び耐熱衝撃性等を有するので、各種成形材料、電気部品、積層材料、塗料、接着剤、摩擦材等の広範囲にわたり有用である。

【0031】

【実施例】以下本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0032】

【実施例1】攪拌器、冷却用内部コイル、滴下ロート、還流冷却管及びリーピッヒ冷却管を具備した3リットルのセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下、商品名「日石ポリブタジエンB-700」（日本石油化学（株）社製、数平均分子量700、1,2二重結合65%、1,4二重結合35%）350g、フェノール900g及びトルエン300gを仕込み、オイルバス中に浸漬させた。オイルバスの温度を160℃迄昇温して攪拌しながらトルエンと水とを約240g留出させた。この際、原料中の水分をカールフィッシュ装置（三菱化成（株）社製、商品名「CA-06型」）で分析したところ50ppmであった。脱水終了後、得られた原料の内部温度が50℃になる迄冷却し、攪拌しながら三フッ化ホウ素-フェノール錯体12.5gを1時間かけて滴下した。この際、触媒の滴下により反応熱で内部温度が上昇したが、内部コイルで冷却することにより内部温度が80℃となるようにコントロールした。更に2時間、80℃で攪拌した後、水酸化カルシウム12.5gを添加して反応させた。反応終了後、反応液にトルエン300gを加えて低粘度化させ、反応液中の触媒残渣を濾別した。得*

* られた濁液を蒸留して濃縮することによりフェノール化ブタジエン重合体490gを得た。該フェノール化ブタジエン重合体の軟化点は130℃、数平均分子量が1000、水酸基当量が317g/eqであった。

【0033】次いで前記フェノール化ブタジエン重合体100重量部に対し、硬化液としてヘキサメチレンテトラミン（キシダ化学株式会社製、純度99.5%）12重量部を添加してハンマーミルで粉碎し、フェノール樹脂組成物を得た。得られたフェノール樹脂組成物に、更に表1に示す各種添加剤を所定量ずつ添加し、150℃において3分間熱ロールを用いて混練した後、粉碎してフェノール樹脂組成物の成形粉とした。

【0034】得られた成形粉を160℃、100kg/cm²の条件下において、7分間圧縮成形した後、200℃において7時間後硬化し、以下の測定方法により、吸湿性、熱時強度及び耐熱性の各測定を行った。結果を表2に示す。

【0035】(1) 吸水率

フェノール樹脂成形品を120℃、2気圧の水蒸気中20に、それぞれ24、48、72、168時間保持したときの重量増加率を吸水率として示す。

【0036】(2) 热時強度

JIS-K-6911に準じて200℃及び250℃における曲げ試験を行い、曲げ強さを測定した。

【0037】(3) 耐熱性

フェノール樹脂成形品を270℃のギアオープン中にそれぞれ168時間、336時間保った後、室温においてJIS-K-6911に準じて曲げ強さを測定した。

【0038】

30 【表1】

	フェノール系樹脂組成物	100重量部
添加物	ヘキサメチレンテトラミン	12重量部
	ガラス繊維	145重量部
	ウォラストナイト	90重量部
	ステアリン酸マグネシウム	1重量部
	カーボンブラック	5重量部

※分子量1500、水酸基当量355g/eqのフェノール化ブタジエン重合体を得た。得られたフェノール化ブ

40 タジエン重合体に表1に示す添加剤を添加した後、実施例1に準じてフェノール樹脂組成物の成形粉を得た。各測定結果を表2に示す。

【0041】

【実施例4】商品名「日石ポリブタジエンB-700」を商品名「日石ポリブタジエンB-1800」（日本石油化学（株）社製、数平均分子量1800）に代えた以外は、実施例1と同様にして、軟化点180℃、数平均分子量2500、水酸基当量325g/eqのフェノール化ブタジエン重合体を得た。得られたフェノール化ブタジエン重合体に表1に示す添加剤を添加した後、実施

【0039】

【実施例2】フェノールをo-クレゾールに代えた以外は実施例1と同様にして、軟化点120℃、数平均分子量1000、水酸基当量333g/eqのフェノール化ブタジエンを得た。得られたフェノール化ブタジエン重合体に表1に示す添加剤を添加した後、実施例1に準じてフェノール樹脂組成物の成形粉を得た。各測定結果を表2に示す。

【0040】

【実施例3】商品名「日石ポリブタジエンB-700」を商品名「日石ポリブタジエンB-1000」（日本石油化学（株）社製、数平均分子量1000）に代えた以外は、実施例1と同様にして、軟化点150℃、数平均

例1に準じてフェノール樹脂組成物の成形粉を得た。各測定結果を表2に示す。

【0042】

【比較例1】フェノール樹脂組成物を、軟化点83℃、数平均分子量600、水酸基当量104g/eqのフェノールノボラック樹脂に代えた以外は、実施例1に準じて成形粉を得た。各測定結果を表2に示す。

【0043】

【比較例2】フェノール樹脂組成物を、p-キシリレンジメチルエーテルとフェノールとを酸触媒の存在下で反応させて得られる、軟化点92℃、数平均分子量280

0、水酸基当量190g/eqのフェノールアラカルキ*

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
吸水率 (wt%)	24h	0.68	0.71	0.69	0.63	1.11	0.97	0.97
	48h	0.76	0.74	0.79	0.79	1.57	1.28	1.08
	72h	1.03	1.08	1.01	1.09	1.83	1.44	1.25
	168h	1.26	1.28	1.27	1.31	2.35	1.89	1.59
熱時強度 (曲げ強さ) kgf/mm ²	200℃	10.7	11.1	11.6	12.4	9.4	8.6	9.6
	250℃	7.9	8.2	8.8	9.1	6.9	4.6	6.8
耐熱性 (曲げ強さ) kgf/mm ²	168h後	9.3	9.7	10.1	10.6	3.1	7.8	8.4
	336h後	4.2	4.4	4.9	5.1	測定不可	3.3	3.7

* ル樹脂に代えた以外は、実施例1に準じて成形粉を得た。各測定結果を表2に示す。

【0044】

【比較例3】フェノール樹脂組成物を、ジシクロペンタジエンとフェノールとを酸触媒存在下で反応させて得られる、軟化点103℃、数平均分子量が800、水酸基当量178g/eqのジシクロペンタジエン-フェノール樹脂に代えた以外は、実施例1に準じて成形粉を得た。各測定結果を表2に示す。

10 【0045】

【表2】

フロントページの続き

(72)発明者 大月 裕

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内